

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-306340

(43)Date of publication of application : 01.11.1994

(51)Int.Cl.

C09J109/02  
C09J109/02  
C09J123/28  
C09J161/04

(21)Application number : 06-026240

(71)Applicant : NOK CORP

(22)Date of filing : 28.01.1994

(72)Inventor : SUZUKI TAKESHI  
FUKAZAWA KIYOBUMI  
EGUCHI RIKITO

(30)Priority

Priority number : 05 63192 Priority date : 26.02.1993 Priority country : JP

## (54) VULCANIZABLE ADHESIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the title compsn. which is effective when applied to a metal member such as a part requiring dimensional accuracy or a male-female part, adheres well even to a medium- or low-nitrile NBR formerly thought difficult to adhere, and effectively bonds a metal to an NBR vulcanizate.

CONSTITUTION: The compsn. is prepd. by using a resole phenol resin, an unvulcanized NBR, and chlorinated polyethylene and by preparing an org.-solvent soln. or a water-base dispersion. A metal plate is bonded to an NBR vulcanizate by applying the compsn. to the plate, air-drying it at room temp. followed by a drying treatment, placing an unvulcanized NBR compd. on it, and vulcanizing the compd. under pressure.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.01.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3484743

[Date of registration] 24.10.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-306340

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 11 月 1 日

| (51) Int. Cl. <sup>5</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号   | F I | 技術表示箇所 |
|----------------------------|-------|----------|-----|--------|
| C 0 9 J 109/02             | J E E | 7211-4 J |     |        |
|                            | J D X | 7211-4 J |     |        |
| 123/28                     | J C M | 7107-4 J |     |        |
| 161/04                     | J E S | 8215-4 J |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 6 頁)

|              |                        |          |  |
|--------------|------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号    | 特願平6-26240             | (71) 出願人 | 000004385<br>エヌオーケー株式会社<br>東京都港区芝大門1丁目12番15号 |
| (22) 出願日     | 平成 6 年 (1994) 1 月 28 日 | (72) 発明者 | 鈴木 剛<br>神奈川県藤沢市辻堂新町 4-3-1 エヌ<br>オーケー株式会社内    |
| (31) 優先権主張番号 | 特願平5-63192             | (72) 発明者 | 深澤 清文<br>神奈川県藤沢市辻堂新町 4-3-1 エヌ<br>オーケー株式会社内   |
| (32) 優先日     | 平 5 (1993) 2 月 26 日    | (72) 発明者 | 江口 力人<br>神奈川県藤沢市辻堂新町 4-3-1 エヌ<br>オーケー株式会社内   |
| (33) 優先権主張国  | 日本 (J P)               | (74) 代理人 | 弁理士 吉田 俊夫                                    |

(54) 【発明の名称】 加硫接着剤組成物

## (57) 【要約】

【目的】 寸法精度が問題となる部品や嵌め込み部品などの金属部材にも効果的に適用することができ、しかも従来接着が困難であるとされていた中ニトリル NBR 以下のニトリル含量の NBR に対しても良好な接着性を示す、金属と NBR 加硫物との接着などに有効に用いられる加硫接着剤組成物を提供する。

【構成】 レゾール型フェノール樹脂、未加硫 NBR および塩素化ポリエチレンを用い、有機溶剤溶液または水性分散液として、加硫接着剤組成物を調製する。この組成物を金属板上に塗布し、室温下で風乾させた後乾燥処理を行い、そこに未加硫 NBR 配合物を接合させ、加圧加硫して、金属と NBR 加硫物の接着物を得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 レゾール型フェノール樹脂、未加硫のNBRおよび塩素化ポリエチレンを含有してなる加硫接着剤組成物。

【請求項2】 有機溶剤溶液として調製された請求項1記載の加硫接着剤組成物。

【請求項3】 水性分散液として調製された請求項1記載の加硫接着剤組成物。

【請求項4】 金属とNBR加硫物との接着に用いられる請求項1、2または3記載の加硫接着剤組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、加硫接着剤組成物に関する。更に詳しくは、金属とNBR加硫物との接着などに有効に用いられる加硫接着剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、金属とNBR加硫物との接着には、塩化ゴム系またはノボラック型フェノール樹脂系の接着剤が用いられているが、これらの接着剤を用いた場合には少なくとも5 $\mu$ mの膜厚が必要となる。このため、金属部材の寸法精度が問題となる部品や嵌め込み部品などの場合には、ゴム接着部のみの部分塗りを行わなければならないなど、作業性の上での問題がみられた。

【0003】また、これらの接着剤を用いた場合、中高ニトリルNBR以上の高ニトリル含量のNBR加硫物では良好な接着性が示されるものの、中ニトリルNBR以下のニトリル含量のものでは、接着性が急激に低下するという欠点がみられる。

【0004】一方、レゾール型フェノール樹脂を加硫接着用プライマーの成分として用いた金属とNBRとの接着方法が先に本出願人によって提案されており(特開平2-55782号公報)、この接着方法では、エポキシ樹脂およびレゾール型フェノール樹脂を含有する加硫接着用プライマーを金属上に塗布し、焼付け処理を行った後NBR用フェノール樹脂系加硫接着剤を塗布し、そこに未加硫のNBR配合物を接合させてNBRの加硫温度で加圧加硫することが行われているが、この方法で用いられるレゾール型フェノール樹脂とエポキシ樹脂との混合系では、-OH基、-O-基が存在するため、金属との接着性は良好であるものの、NBRとの相溶性が悪く、RC剥がれが生じ易いという問題がみられた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、寸法精度が問題となる部品や嵌め込み部品などの金属部材にも効果的に適用することができ、しかも従来接着が困難であるとされていた中ニトリルNBR以下のニトリル含量のNBRに対しても良好な接着性を示す、金属とNBR加硫物との接着などに有効に用いられる加硫接着剤組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】かかる本発明の目的は、レゾール型フェノール樹脂、未加硫のNBRおよび塩素化ポリエチレンを含有する加硫接着剤組成物によって達成される。

【0007】レゾール型フェノール樹脂は、フェノール、p-クレゾール、p-第3ブチルフェノール、p-フェニルフェノール、m-クレゾール、3,5-キシレノールなどのフェノール性水酸基に対してo-位および/またはp-位に2個または3個の置換可能な核水素原子を有するフェノール類とホルムアルデヒドとを、アンモニア、アルカリ金属水酸化物、水酸化マグネシウム等のアルカリ触媒の存在下において縮合反応させることによって得られ、本発明においては分子鎖中に平均して2~8個のフェノール骨格を有するものが用いられる。これら以外にも、エポキシ変成あるいは他の樹脂で変成したものなども用いることができる。

【0008】未加硫のNBRとしては、市販品である極高ニトリル含量(ニトリル含量43%以上)、高ニトリル含量(同36~42%)、中高ニトリル含量(同31~35%)、中ニトリル含量(同25~30%)、低ニトリル含量(同24%以下)の各種NBRを任意に用いることができるが、一般には接着さるべきNBRよりもニトリル含量の多いものが用いられる。

【0009】また、塩素化ポリエチレンとしては、好ましくは塩素含有量が約60~70%のものが用いられる。

【0010】以上の各成分は、レゾール型フェノール樹脂5重量部に対して、未加硫のNBRが約1~5重量部、好ましくは約2~3重量部、また塩素化ポリエチレンが約0.5~6重量部、好ましくは約1~3重量部の割合でそれぞれ用いられる。未加硫のNBRの使用割合がこれより少ないと、NBR加硫物との接着性が低下し、一方これより多く用いると、接着層が流れ易くなる。また、塩素化ポリエチレンがこれより少ないと、金属面との接着性が低下し、これより多く用いると、接着層が脆くなる。

【0011】これらの各成分を必須成分とする加硫接着剤組成物は、有機溶剤溶液または水性分散液の形で調製されて用いられる。有機溶剤としては、メチルエチルケトン、n-ヘキサン等の脂肪族炭化水素、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素などが、レゾール型フェノール樹脂5重量部に対して約50~1000重量部、好ましくは約80~200重量部の割合で用いられる。有機溶剤溶液としての組成物の調製は、まず溶剤に未加硫のNBRを添加した後、レゾール型フェノール樹脂および塩素化ポリエチレンを添加することにより行われる。

【0012】また、水性分散液としての組成物の調製は、必須3成分を分散剤を用いて水中に分散させることにより行われる。実際には上記の如き有機溶剤溶液中に更に分散剤を加え、均一な溶液を形成させた後真空脱気して、分散剤で被覆された接着剤組成物の固形分を得る。この固形分を分散剤水溶液中に適当な方法で分散さ

せることにより、水性分散液の形とした接着剤組成物が調製される。分散剤としては、種々の界面活性剤を用いることができるが、中でもオレイン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアニオン性界面活性剤やポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース等の保護コロイドが、単独であるいは組み合わせて用いられる。また、水としては種々のイオンの影響を受け難いイオン交換水やRO水(逆浸透法による水)が好んで用いられる。これらは、レゾール型フェノール樹脂5重量部当り、分散剤が約1~10重量部、好ましくは約2~6重量部、また水が約50~1000重量部、好ましくは約80~200重量部の割合でそれぞれ用いられる。

\*

【0013】接着は、この加硫接着剤組成物を、軟鋼、ステンレススチール、アルミニウム、アルミニウムダイキャスト、黄銅、亜鉛等の金属上に塗布し、室温下で風乾させた後、約150~200℃で約5~30分間程度の乾燥を行い、そこに未加硫のNBR配合物を接合させて、NBRの加硫温度で加圧加硫することにより行われる。この際、金属面との濡れ性を良好なものとするために、組成物中に1,3-ブタンジオール等の湿潤剤を適宜配合しておくことも有効である。

【0014】未加硫のNBR配合物としては、例えば次のような配合例のものが用いられる。

\* (配合例I)

|                               |        |
|-------------------------------|--------|
| NBR(日本ゼオン製品ニポールDN206; 中高ニトリル) | 100重量部 |
| FEFカーボンブラック                   | 40     |
| シリカ粉末                         | 20     |
| 酸化亜鉛                          | 5      |
| ステアリン酸                        | 1      |
| ジオクチルフタレート                    | 5      |
| 老化防止剤(2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン) | 1      |
| トリアリルイソシアヌレート(70%)            | 0.8    |
| 1,3-ビス(第3ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン  | 2.5    |

(配合例II)

|                               |        |
|-------------------------------|--------|
| NBR(日本ゼオン製品ニポールDN302; 中ニトリル)  | 100重量部 |
| FEFカーボンブラック                   | 60     |
| 酸化亜鉛                          | 5      |
| ステアリン酸                        | 1      |
| ジオクチルフタレート                    | 5      |
| 老化防止剤(2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン) | 1      |
| トリアリルイソシアヌレート(70%)            | 0.8    |
| 1,3-ビス(第3ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン  | 2.5    |

【0015】

【発明の効果】本発明に係る加硫接着剤組成物は、金属とNBR加硫物との接着などに有効に用いることができ、その際寸法精度が問題となる部品や嵌め込み部品などの金属部材にも効果的に適用することができ、しかも従来接着が困難であるとされていた中ニトリルNBR以下のニトリル含量のものに対しても良好な接着性が示される。

【0016】この加硫接着剤組成物は、有機溶剤溶液または水性分散液の形で調製される。水性分散液として調製されたものは、有機溶剤溶液の場合と同様に安定した接着性を示すばかりではなく、有機溶剤を含有していないので、環境規制にも十分に対応することができる。

【0017】

【実施例】次に、実施例について本発明を説明する。

【0018】実施例1

メチルエチルケトン90部(重量、以下同じ)に、未加硫NBR(日本合成ゴム製品N-237; 中高ニトリル)2部を添加した後、レゾールフェノール樹脂5部および塩素化ポリエチレン(ダイソー製品SE-200Z)3部を添加し、メチルエ

チルケトン溶液よりなる加硫接着剤組成物を調製した。

【0019】この組成物を、リン酸塩被膜処理した軟鋼板上に塗布し、室温下に60分間放置して風乾させた後、200℃で10分間の乾燥処理を行い、そこに前記配合例IまたはIIの未加硫NBR配合物を接合させ、180℃で6分間の加圧加硫を行った。

【0020】実施例2~3

実施例1において、レゾールフェノール樹脂の代わりに、同量のo-クレゾール変成レゾール型フェノール樹脂(実施例2)またはエポキシ変成レゾール型フェノール樹脂(実施例3)が用いられた。

【0021】比較例1

実施例1において、そこで調製された加硫接着剤組成物の代わりに、市販NBR用加硫接着剤(東洋化学研究所製品メタロックNT; レゾールフェノール樹脂-ノボラックフェノール樹脂混合物)が用いられた。

【0022】比較例2

実施例1において、レゾールフェノール樹脂量を7部とし、未加硫NBRを用いずに、加硫接着剤組成物が調製された。

10

40

50

## 【0023】比較例3

実施例1において、レゾールフェノール樹脂量を7部、未加硫NBR量を3部とし、塩素化ポリエチレンを用いずに、加硫接着剤組成物が調製された。

\*【0024】以上の各実施例および比較例で得られた接着物について、JIS K-6301に従って90°剥離試験を行った。得られた結果は、次の表1に示される。

\*

表1

|      | 配合例I       |           | 配合例II      |           |
|------|------------|-----------|------------|-----------|
|      | 剥離力(KN/mm) | ゴム残り面積(%) | 剥離力(KN/mm) | ゴム残り面積(%) |
| 実施例1 | 8.9        | 100       | 9.9        | 100       |
| " 2  | 8.5        | "         | 9.3        | "         |
| " 3  | 8.6        | "         | 9.4        | "         |
| 比較例1 | 7.0        | 80        | 0.5        | 0         |
| " 2  | 0.8        | 0         | 2.3        | "         |
| " 3  | 0.6        | "         | 3.1        | "         |

## 【0025】実施例4

レゾールフェノール樹脂5部、未加硫NBR(N-237)2部、塩素化ポリエチレン(SE-2002)3部、PVA系分散剤(#500)5部および水185部よりなる加硫接着剤組成物を、水性分散液として調製した。即ち、実施例1に従って、メチルエチルケトンベースの組成物を調製し、これにPVA系分散剤を添加し、十分に攪拌した後、真空脱気する。完全に固化する前に水を添加し、更に減圧下で攪拌してメチルエチルケトンが完全に揮散したことを確認した後、残りの水溶液に超音波ホモジナイザを適用し、水性分散液とする。

【0026】この組成物を、リン酸塩被膜処理した軟鋼板上に塗布し、室温下に60分間放置して風乾させた後、200℃で10分間の乾燥処理を行い、そこに前記配合例I

またはIIの未加硫NBR配合物を接合させ、180℃で6分間の加圧加硫を行った。

## 【0027】実施例5～6

実施例4において、レゾールフェノール樹脂の代わりに、同量のo-クレゾール変成レゾール型フェノール樹脂(実施例5)またはエポキシ変成レゾール型フェノール樹脂(実施例6)が用いられた。

## 【0028】比較例4

実施例4において、市販NBR用水分散型加硫接着剤(ロードファア・イースト社製品ケムロック7610)が用いられた。

【0029】以上の実施例4～6および比較例4で得られた接着物について、90°剥離試験を行った。得られた結果は、次の表2に示される。

表2

|      | 配合例I       |           | 配合例II      |           |
|------|------------|-----------|------------|-----------|
|      | 剥離力(KN/mm) | ゴム残り面積(%) | 剥離力(KN/mm) | ゴム残り面積(%) |
| 実施例4 | 8.9        | 100       | 9.9        | 100       |
| " 5  | 8.5        | "         | 9.3        | "         |
| " 6  | 8.6        | "         | 9.4        | "         |
| 比較例4 | 2.8        | 0         | 2.4        | 0         |

## 【手続補正書】

【提出日】平成6年5月20日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正内容】

【0024】 以上の各実施例および比較例で得られた接着物について、JIS K-6301に従って90°剥離試験を行った。得られた結果は、次の表1に示される。

表 1

|       | 配合例 I     |           | 配合例 II    |           |
|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|       | 剥離力(N/mm) | ゴム残り面積(%) | 剥離力(N/mm) | ゴム残り面積(%) |
| 実施例 1 | 8.9       | 100       | 9.9       | 100       |
| ” 2   | 8.5       | ”         | 9.3       | ”         |
| ” 3   | 8.6       | ”         | 9.4       | ”         |
| 比較例 1 | 7.0       | 80        | 0.5       | 0         |
| ” 2   | 0.8       | 0         | 2.3       | ”         |
| ” 3   | 0.6       | ”         | 3.1       | ”         |

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

\*【0029】 以上の実施例 4～6 および比較例 4 で得られた接着物について、90° 剥離試験を行った。得られた結果は、次の表 2 に示される。

\*

表 2

|       | 配合例 I     |           | 配合例 II    |           |
|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|       | 剥離力(N/mm) | ゴム残り面積(%) | 剥離力(N/mm) | ゴム残り面積(%) |
| 実施例 4 | 8.9       | 100       | 9.9       | 100       |
| ” 5   | 8.5       | ”         | 9.3       | ”         |
| ” 6   | 8.6       | ”         | 9.4       | ”         |
| 比較例 4 | 2.8       | 0         | 2.4       | 0         |

【手続補正書】

【提出日】平成 6 年 5 月 26 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】実施例 1

メチルエチルケトン 90 部（重量、以下同じ）に、未加硫 NBR（日本合成ゴム製品 N-237；中高ニトリル）2 部を添加した後、レゾールフェノール樹脂 5 部および塩素化ポリエチレン（ダイソー製品 Z-200）3 部を添加し、メチルエチルケトン溶液よりなる加硫接着剤組成物を調製した。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正内容】

【0021】比較例 1

実施例 1 において、そこで調製された加硫接着剤組成物の代わりに、市販 NBR 用加硫接着剤（東洋化学研究所製品メタロック NT；フェノール樹脂）が用いられた。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】実施例 4

レゾールフェノール樹脂 5 部、未加硫 NBR（N-237）2 部、塩素化ポリエチレン（Z-200）3 部、PVA 系分散剤（#500）5 部および水 185 部よりなる加硫接着剤組成物を、水性分散液として調製した。即ち、実施例 1 に従って、メチルエチルケトンベースの組成物を調製し、これに PVA 系分散剤を添加し、十分に

攪拌した後、真空脱気する。完全に固化する前に水を添加し、更に減圧下で攪拌してメチルエチルケトンが完全に揮散したことを確認した後、残りの水溶液に超音波ホモジナイザを適用し、水性分散液とする。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】比較例4

実施例4において、市販NBR用水分散型加硫接着剤（ロードファー・イースト社製品ケムロック828）が用いられた。